

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000334229  
PUBLICATION DATE : 05-12-00

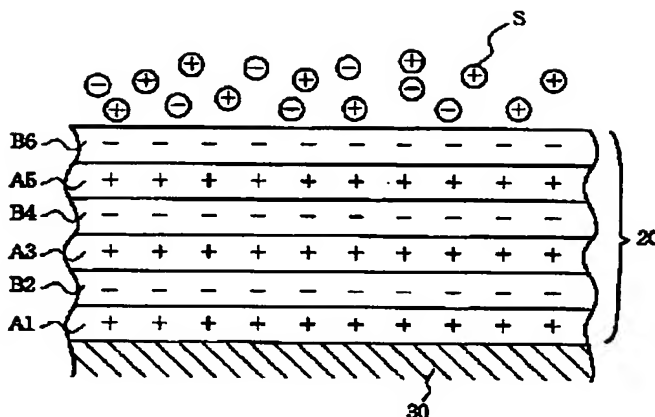
APPLICATION DATE : 10-11-99  
APPLICATION NUMBER : 11320124

APPLICANT : KEIO GIJUKU;

INVENTOR : SHIRATORI TOKIAKI;

INT.CL. : B01D 39/14 A47H 23/08 B01D 69/10  
B01D 69/12 B01D 71/06 B03C 3/28  
C02F 1/44

TITLE : FILTER USING ALTERNATELY  
ADSORPTION MEMBRANE AND ITS  
APPLICATION



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive filter high in adsorption efficiency of smoke.

SOLUTION: An alternating adsorption membrane 20 is formed on a glass fiber leaf 30. The alternating adsorption membrane 20 has the cave structure (porous structure) in which colloidal smoke particles S are possible to intrude and has the structure alternately laminating the PAH membranes having positive charge (A1, A3 and A5) and the PAA membranes (B2, B4 and B6). The smoke particles S intruded into the alternating adsorption membrane 20 are adsorbed physically by the coulomb force due to the PAH membranes or the PAA membranes and an aldehyde molecule is adsorbed chemically to the PAH membranes. When adsorption effect is deteriorated, physically adsorbed particles are eliminated and the filter is almost recovered by executing the washing with hot air or hot water.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-334229

(P2000-334229A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 0 1 D 39/14		B 0 1 D 39/14	E 2 E 1 8 2
A 4 7 H 23/08		A 4 7 H 23/08	4 D 0 0 6
B 0 1 D 69/10		B 0 1 D 69/10	4 D 0 1 9
69/12		69/12	4 D 0 5 4
71/06		71/06	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-320124	(71) 出願人	899000079 学校法人 慶應義塾 東京都港区三田2丁目15番45号
(22) 出願日	平成11年11月10日 (1999.11.10)	(72) 発明者	白鳥 世明 神奈川県横浜市港北区日吉三丁目14番1号 慶應義塾大学理工学部物理情報工学科内
(31) 優先権主張番号	特願平11-77554	(74) 代理人	100091476 弁理士 志村 浩
(32) 優先日	平成11年3月23日 (1999.3.23)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

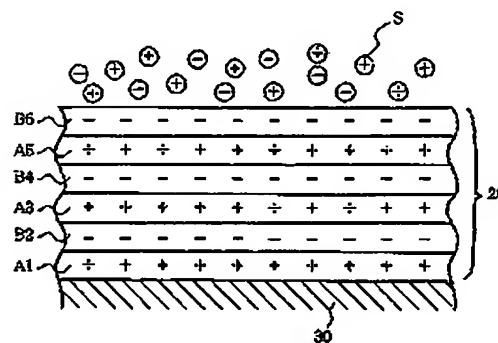
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 交互吸着膜を用いたフィルタおよびその応用

(57) 【要約】

【課題】 煙に対する吸着効率が低い安価なフィルタを提供する。

【解決手段】 ガラス繊維片30の上に、交互吸着膜20を形成する。交互吸着膜20は、コロイド状の煙粒子Sが侵入可能な空洞構造（多孔質構造）をなし、正の電荷をもったPAH膜（A1、A3、A5）と、負の電荷をもったPAA膜（B2、B4、B6）とを交互に積層した構造を有する。交互吸着膜20内に侵入した煙粒子Sは、PAH膜またはPAA膜によるクーロン力によって物理吸着され、アルデヒド分子はPAH膜に化学吸着される。吸着効果が低下したら、熱風や温水による洗浄を行うと、物理吸着粒子を離脱させ、フィルタをほぼ回復できる。



(2)

特開2000-334229

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィルタによる除去の対象となる粒子、分子またはイオンが侵入可能な空洞構造をなし、正の電荷をもった第1の帯電膜と、前記対象となる粒子、分子またはイオンが侵入可能な空洞構造をなし、負の電荷をもった第2の帯電膜と、を交互に吸着させてなる交互吸着膜を基材上に設けたことを特徴とする交互吸着膜を用いたフィルタ。

【請求項2】 請求項1に記載のフィルタにおいて、第1の帯電膜および第2の帯電膜として、多孔質膜または微細質膜を形成する性質をもったポリマー材料を用いたことを特徴とする交互吸着膜を用いたフィルタ。

【請求項3】 請求項1または2に記載のフィルタにおいて、第1の帯電膜の厚みを第2の帯電膜の厚みのほぼ2倍に設定したことを特徴とする交互吸着膜を用いたフィルタ。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のフィルタにおいて、第1の帯電膜または第2の帯電膜として、除去の対象となる分子と化学反応を生じる材料を用いたことを特徴とする交互吸着膜を用いたフィルタ。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のフィルタに形成されている交互吸着膜が表面に形成されていることを特徴とするカーテンもしくは建材。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載のフィルタと、このフィルタに水を通すための透過機構と、を有することを特徴とする水処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、空気清浄機などに利用できる集塵・集煙機能をもったフィルタに関し、特に、煙や匂いの素となる粒子、分子、イオンを吸着する性質をもった交互吸着膜を利用したフィルタに関する。

【0002】

【従来の技術】産業の発達とともに、空気汚染に対する関心が高まってきており、一般家庭においても空気清浄機が普及し始めている。特に、煙草の煙による空気汚染は、空港、駅など公共の場において、大きく社会問題化してきており、様々な原理に基づく空気清浄機の開発に拍車をかけている。

【0003】現在、一般に利用されている空気清浄機は、大別すると2つのタイプに分けられる。第1のタイプは、紙フィルタや繊維フィルタを利用したもので、空気を目の細かなフィルタに通すことにより、煙の粒子などを除去するものである。第2のタイプは、静電吸着の原理を利用したもので、電圧を印加した電極板に空気を流すことにより、煙の粒子などを電極板に吸着させて除去するものである。

【0004】

2

【発明が解決しようとする課題】上述した第1のタイプの空気清浄機には、比較的安価に導入できるというメリットがある。これは、紙フィルタや繊維フィルタのコストが安く、使い捨てでもでき、また、交換も簡単のためメンテナンスが容易になるためである。しかしながら、その機能面においては、必ずしも十分なフィルタ機能を果たすことはできず、特に、煙草の煙などを除去する機能が不十分であるという問題がある。これに対し、第2のタイプの空気清浄機は、煙草の煙などを効率良く除去することができるというメリットをもつ。しかしながら、電極板への電圧印加が必要になるため、通電動作において電力供給が不可欠となり、装置が大型化し高価になるという問題がある。また、メンテナンス時には、特殊な洗剤を用いた念入りな洗浄も欠かせない。このように、従来の一般的な空気清浄機は、それぞれ一長一短を待ち合わせており、用途に応じて使い分けているのが実状である。

【0005】そこで本発明は、煙や匂いの素になる粒子、分子、イオンに対して十分な除去機能を有する安価なフィルタを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】(1) 本発明の第1の態様は、フィルタによる除去の対象となる粒子、分子またはイオンが侵入可能な空洞構造をなし、正の電荷をもった第1の帯電膜と、同じく対象となる粒子、分子またはイオンが侵入可能な空洞構造をなし、負の電荷をもった第2の帯電膜と、を交互に吸着させてなる交互吸着膜を基材上に設けることによりフィルタを構成するようにしたものである。

【0007】(2) 本発明の第2の態様は、上述の第1の態様に係るフィルタにおいて、第1の帯電膜および第2の帯電膜として、多孔質膜または微細質膜を形成する性質をもったポリマー材料を用いるようにしたものである。

【0008】(3) 本発明の第3の態様は、上述の第1または第2の態様に係るフィルタにおいて、第1の帯電膜の厚みを第2の帯電膜の厚みのほぼ2倍に設定するようにしたものである。

【0009】(4) 本発明の第4の態様は、上述の第1～第3の態様に係るフィルタにおいて、除去の対象となる分子と化学反応を生じる材料により帯電膜を形成するようにしたものである。

【0010】(5) 本発明の第5の態様は、上述の第1～第4の態様に係るフィルタに形成されている交互吸着膜を、カーテンもしくは建材の表面に形成するようにし、フィルタとしての効果をもったカーテンもしくは建材を実現するようにしたものである。

【0011】(6) 本発明の第6の態様は、上述の第1～第4の態様に係るフィルタと、このフィルタに水を通すための透過機構と、によって水処理装置を構成するよ

(3)

特開2000-334229

3

うにしたものである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図示する実施形態に基いて説明する。

#### §1. 交互吸着膜の一般的な製造方法

本発明の発達は、交互吸着膜が通草や苔などの茎に対して高い吸着性を有することを見出したことにある。ここで、交互吸着膜とは、もともと複合有機薄膜を作成する方法として、1992年にG. デッカーらによって発表された(Decher, G., Hong, J.D. and J. Schmitt: Thin Solid Films, 210/211, p.831(1992))方法により作成される膜であり、その作成プロセスにおいて、交互吸着(Layer-by-Layer Electrostatic Self-Assembly)の手法が利用される。G. デッカーらによって発表された基本的な方法によれば、まず、正の電解質ポリマー(カチオン)の水溶液と、負の電解質ポリマー(アニオン)の水溶液とが別々の容器に用意される。そして、これらの容器に、初期表面電荷を与えた基板(被成膜材料)を交互に浸すことにより、基板上に多層構造を有する複合有機超薄膜(交互吸着膜)が得られる。たとえば、被成膜材料としてガラス基板を用いた場合、このガラス基板の表面を親水処理して表面にOH<sup>-</sup>基を導入して、初期表面電荷として負の電荷を与える。そして、この表面が負に帯電した基板を、正の電解質ポリマー水溶液に浸せば、クーロン力により、少なくとも表面電荷が中和されるまで正の電解質ポリマーが表面に吸着し、1層の超薄膜が形成される。こうして形成された超薄膜の表面部分は、正に帯電していることになる。そこで、今度はこの基板を負の電解質ポリマー水溶液に浸せば、クーロン力により負の電解質ポリマーが吸着し、1層の超薄膜が形成されることになる。このようにして、基板を2つの容器に交互に浸すことにより、正の電解質ポリマーからなる超薄膜層と負の電解質ポリマーからなる超薄膜層とを交互に成膜することができ、多層構造をもった複合有機薄膜を形成することができる。

【0013】最近では、M. F. ルブナーらによって、この交互吸着膜の製造を自動化する技術が発表されており(A.C.Fon, O.Onitsuka, M.Ferreira, B.R. Hsieh and M.F.Rubner: J. Appl. Phys. 79(10) 15 May 1996)、交互吸着膜の自動製造装置の構成が提案されている。この装置を用いれば、被成膜材料となる基板がロボットアームにより2つの水槽に交互に浸されるので、基板上に交互吸着膜が自動的に成膜される。また、本願発明者によって、膜厚を正確に制御する成膜方法が、特開平10-267286号明細書に開示されており、交互吸着膜の生産に適した装置が、特開平11-242845号明細書に開示されている。

【0014】ここでは、まず、この交互吸着膜の基本的な製造原理を述べておく。図1は、一般的な交互吸着膜の製造原理を示す概念図である。図において、第1の槽

4

100には、正の電解質ポリマー(カチオン)の水溶液が入れられており、第2の槽200には、負の電解質ポリマー(アニオン)の水溶液が入れられている。ここで、被成膜材料として、たとえばガラスやシリコンなどの基板10を用意し、その表面を親水処理して表面にOH<sup>-</sup>基を導入して、初期表面電荷として負の電荷を与える。図2(a)は、このようにして、基板10の表面が負に帯電した状態を示す概念図である。続いて、この負に帯電した基板10を第1の槽100内に入れると、基板10の表面に正の電解質ポリマーが接触し、クーロン力により吸着することになる。図2(b)は、正の電解質ポリマーが吸着した状態を示す概念図である。ここで、この基板10を第2の槽200内に入れると、今度は、基板10の表面に負の電解質ポリマーが接触し、クーロン力により吸着することになる。図2(c)は、負の電解質ポリマーが吸着した状態を示す概念図である。このように、基板10を第1の槽100と第2の槽200とに交互に浸漬させてゆけば、基板10の表面には、正の電解質ポリマーからなる層と負の電解質ポリマーからなる層とが交互に成膜されてゆくことになり、最終的に多層構造をもった交互吸着膜が形成される。

【0015】もっとも、図2に示す概念図は、原理を説明するために単純化したモデルを示すものであり、実際には、図3あるいは図4に示す概念図に近い状態で薄膜形成が行われるものと思われる。図3は、2回目の浸漬処理(第1の槽100から基板10を取り出し、第2の槽200に浸したときの処理)における吸着状態を示す概念図である。基板10の表面には、既に、1回目の浸漬処理によって、正の電解質ポリマーからなる第1層目の薄膜A1が形成されており、この薄膜A1によって作用するクーロン力により、第2の槽200内の負の電解質ポリマーが表面に吸着することになる。基板10を第2の槽200内に一定時間浸漬させておけば、第2の槽200内の負の電解質ポリマーが次々と表面に吸着し、第2層目の薄膜B2が形成されることになる。ただし、ある程度の時間が経過して、負の電解質ポリマーからなる第2層目の薄膜B2が厚くなってくると、もはや薄膜A1によるクーロン力は作用しなくなり、その時点で吸着は飽和点を迎えることになる。

【0016】なお、この吸着処理に用いる電解質ポリマーの濃度やpH値、吸着時間などの条件によって、ポリマー分子内のセグメント間のクーロン力による反発が大きくなったり小さくなったり変化するため、分子の充填密度は、これらの条件に左右されることになる。したがって、これらの条件の設定次第によって、非常に薄い膜を形成することも、比較的厚い膜を形成することも可能になる。図4は、このような浸漬処理を合計6回行ったときに形成される交互吸着膜の構造を示す概念図である。ここで、奇数番目の層を構成する薄膜A1、A3、A5は、正の電解質ポリマーからなる帯電膜であり、偶

(4)

特開2000-334229

5

5

数番目の層を構成する荷電膜B2、B4、B6は、負の荷電膜ポリマーからなる荷電膜である。これら各層の厚みは、浸漬処理の時間によって制御することが可能である。上述したように、ある程度の厚みに達すると、電気的中和によりクーロン力が作用しなくなるため吸着は飽和点を迎えることになるが、この飽和点に至るまでは、浸漬時間が長ければ長いほど膜厚は厚くなる。

【0017】結局、このようにして形成された交互吸着膜は、正の荷電をもった第1の荷電膜A1、A3、A5と、負の荷電をもった第2の荷電膜B2、B4、B6とを基板10上に交互に吸着させてなる膜とすることができる。しかも、図3あるいは図4の概念図からわかるように、各荷電膜は、クーロン力やファン・デル・ワールス力のような分子間力によって互いに結び付いた多数のポリマーからなる自己組織化膜(Self-Assembly Film)を構成しているため、本質的に内部に空洞構造を有している。別言すれば、各荷電膜は、多孔質膜あるいは繊維質膜を形成していることになり、その内部には、勾いひの素となるような分子、イオン、煙の粒子など、検出対象となる粒子や分子が侵入可能な空洞構造が形成されている。

【0018】このような交互吸着膜が、特に、煙草や香などの煙に対して高い吸着効率を示す理由について、本願発明者は次のような物理吸着作用が主たる原因ではないかと考えている。すなわち、この交互吸着膜では、正の荷電をもった第1の荷電膜と、負の荷電をもった第2の荷電膜とが交互に積層されており、しかも、検出対象となる粒子が侵入可能な空洞構造が形成されている。これに対して、煙草や香などの煙は、コロイド状の粒子群であり、そこには、正の荷電を帯びた粒子と、負の荷電を帯びた粒子とが混在していると考えられる。したがって、このコロイド粒子群は、多孔質膜あるいは繊維質膜を形成している交互吸着膜内の空洞構造に侵入する過程で、逆極性の荷電膜に吸着されるのではないかと、思われる。すなわち、正の荷電を帯びたコロイド粒子は負の荷電膜中に吸着され、負の荷電を帯びたコロイド粒子は正の荷電膜中に吸着され、いずれにしても、クーロン力に基づく物理的な吸着作用により、交互吸着膜中の荷電膜に捕らえられることになる。同様の理由により、イオン粒子に対しても高い吸着性がみられる。なお、荷電膜の材料によっては、物理的な吸着作用だけでなく、化学的な吸着作用も行われる場合もある。これについては、§5で述べることにする。

【0019】§2. 本発明に係るフィルタの基本構造  
続いて、本発明に係るフィルタの基本構造について述べる。本発明の基本概念は、上述した交互吸着膜の吸着特性を利用して、フィルタを実現する点にある。たとえば、図4に示す交互吸着膜の近傍に煙草の煙を流すと、煙を構成するコロイド粒子が吸着することになる。この

ができる。すなわち、何らかの基材の表面上に、上述した交互吸着膜を形成すれば、この基材全体をフィルタとして利用することができる。ただ、吸着効率を高める上では、基材上に形成された交互吸着膜の表面積をできるだけ広く確保するのが好ましく、また、フィルタによる清浄化の対象となる空気が交互吸着膜の表面近傍を流れ易くするのが好ましい。このような点を考慮すると、本発明に係るフィルタに用いる基材としては、メッシュ状、多孔質状、あるいは繊維状の構造(交互吸着膜内の空洞構造を構成する多孔質あるいは繊維質に比べると、十分に大きな多孔質あるいは繊維質構造)をもったものが好ましい。

【0020】図5は、本発明の一実施形態において基材として用いられたガラス繊維片30の部分拡大図である。このガラス繊維片30は、細いガラスファイバからなる束を縦横に編むことにより構成されている。図示の例では、1本の束の幅d1が約1mm程度、隣接する束の間隔d2も約1mm程度である。この程度の粗い網目であれば、ガラス繊維片30の隙間を空気が十分に流れることができる。本発明に係るフィルタを作成するには、図1に示す基板10の代わりに、このガラス繊維片30を、2つの水槽100、200に交互に浸し、ファイバ束の表面全体に交互吸着膜を形成すればよい。結局、ここに示すフィルタの外観は、図5に示すような一般のガラス繊維片30と変りはないが、その表面には、薄い交互吸着膜が形成されており、煙のコロイド粒子に対して高い吸着性を有している。

【0021】図6は、このようなガラス繊維片30の表面に形成された交互吸着膜20による煙粒子Sの物理吸着作用を示す原理図である。ガラス繊維片30の表面上には、正の荷電をもった第1の荷電膜A1、A3、A5と、負の荷電をもった第2の荷電膜B2、B4、B6とが交互に形成されており、これら全6層の膜によって交互吸着膜20が形成されている。図では、便宜上、各層の厚みを極端に厚く描いてあるが、実際には、いずれも薄膜層である。また、図示の例では、全6層からなる交互吸着膜20が示されているが、実際には、より多層からなる交互吸着膜20を形成した方が吸着効率を高めることができる。この交互吸着膜20を煙の中に置くと、煙粒子S(正の荷電を帯びたコロイド粒子と負の荷電を帯びたコロイド粒子)が、交互吸着膜20(多孔質膜あるいは繊維質膜)内の空洞構造内に侵入し、逆極性の荷電膜に物理吸着されることになる。

【0022】なお、交互吸着膜20の吸着作用は、永久に持続するわけではない。物理吸着した煙粒子Sの量が増えるに従って、徐々に吸着効率は低下し、ある程度の量の煙粒子Sが吸着してしまうと、飽和状態となってしまう。そうすると、もはや効率的なフィルタとしての機能を果たすことができない。このような現象は、一般のフィルタにおけるいわゆる「目詰まり」と同様である。

(5)

特開2000-334229

7

8

このように、飽和状態となったフィルタは、そのまま使い捨てにしてもかまわないが、吸着粒子を離脱させれば、もとの状態に戻すことも可能である。たとえば、ドライヤーなどを用いて温度90°C程度の熱風を、このフィルタの全面にわたって3分間程度吹き付けると、表面の交互吸着膜20に物理吸着していた煙粒子Sが離脱除去され、交互吸着膜20は初時状態に回復することになる。これは、クーロン力で物理吸着していた煙粒子Sに対して、より大きな分子熱振動のエネルギーを与えたためである。このように、本発明に係るフィルタは、使

【0023】§3. 具体的な実施形態および実験例  
続いて、本発明に係るフィルタの具体的な実施形態を、本願発明者が行った実験例とともに述べる。まず、図1に示す第1の槽100内に入れる正の電解質ポリマーとして、ポリアリルアミン塩酸塩（poly-allylaminehydrochloride：略称PAH；分子量=55000）を用意し、第2の槽200内に入れる負の電解質ポリマーとして、ポリアクリル酸（poly-acrylic acid：略称PAA；分子量=90000）を用意した。いずれも、10<sup>-2</sup> mol/lの濃度の水溶液を作成して各槽に収容した。また、リンス浴などに利用する純水として、18MΩ・cm以上の超純水を用意した。

【0024】交互吸着膜20を形成する基材としては、上述したように、図5に示すようなガラス繊維片30を用いた。このガラス繊維片30を、エタノールで洗浄後、硫酸と過酸化水素水の混合溶液に1時間漬けた後、アンモニア水と過酸化水素水の混合溶液に1時間漬けておき、更に純水で洗浄して乾燥させた。これにより、ガラス繊維片30を構成するファイバ表面を親水処理することができ、かつ、OH<sup>-</sup>基の導入により表面を負に帯電させることができる。帯電はやはり飽和状態になっ

【0025】こうして用意したガラス繊維片30を、図1に示す水槽100、200に交互に浸し、ファイバ束の表面上に交互吸着膜20を形成した。なお、一方の水槽から引き上げて他方の水槽に浸す前に、用意した超純水によるリンス浴に通すようにした。このようにして、1層の膜厚が約10~40nm程度（各層の膜厚が異なる複数のサンプルを作成）となるように各水槽への浸漬時間を制御し、合計60~360層（積層数の異なる複数のサンプルを作成）からなる交互吸着膜20を形成し

た。この交互吸着膜の表面微細構造を原子間力顕微鏡を用いて観察したところ、各帯電層いずれもポリマー鎖が複雑にからみあった構造を有し、0.1μm程度までの大きさを持った粒子であれば、十分に浸透可能な空隙構造（多孔質構造・繊維質構造）が確認できた。

【0026】このようにして作成したフィルタを、特定の吸着対象物質（煙や匂いの粒子や分子）が充満した瓶の中に入れ、フィルタへの対象物質の吸着量の時間変化を所定の方法（フィルタ全体の重量を測定する方法）で測定した結果を図7のグラフに示す。ここでは、1層の膜厚15nm、合計積層数20の交互吸着膜が表面に形成されたフィルタについて得られた結果が示されている。実験としては、煙草の煙、α-ピネン、シトラール、ベンゼン、アセトン、エタノールの6種類の粒子が充満した瓶に、それぞれ別々のフィルタを入れ、時間経過とともに吸着量の変化を観測した。図7のグラフの横軸は時間軸（単位：秒）、縦軸は吸着量（重量に比例した任意単位）である。図示のとおり、煙草の煙については、60秒程度で急激な吸着が行われている様子がわかる。また、α-ピネンやシトラール（いずれも匂いの素として知られている物質）については、煙草の煙ほどの顕著な吸着効果ではないものの、ある程度の吸着効果が得られている。

【0027】なお、図7のグラフにおける煙草の煙のカーブを見ると、60秒程度で大きなピークPが得られた後、吸着量は時間の経過とともに逆に減少しており、50秒を過ぎたあたりではほぼ一定値となり、グラフはほぼ水平の状態になる。これは、煙粒子Sが60秒程度で急速に吸着された後、逆に吸着粒子が徐々に離脱し、やがて平衡状態に達するという現象が生じていることを意味している。このような現象が生じる理由についての詳細な解析はまだなされていないが、本願発明者は、最初の60秒程度の間に、ファン・デル・ワールス力による急速な吸着現象が起こった後、一部の粒子だけがクーロン力によって吸着状態を維持し、他の一部の粒子は徐々に離脱してゆくためではないかと考えている。

【0028】上述したように、ここでは、正の電解質ポリマーとしてPAHを用い、負の電解質ポリマーとしてPAAを用いているため、たとえば、図6に示す構造においては、正の帯電層A1、A3、A5はPAHから構成され、負の帯電層B2、B4、B6はPAAから構成されていることになる。ここで、正の帯電層A1、A3、A5は負の粒子に対してクーロン力による高い吸着効率を有し、負の帯電層B2、B4、B6は正の粒子に対してクーロン力による高い吸着効率を有する。そこで、本願発明者は、正の帯電層と負の帯電層との膜厚比を変えて交互吸着膜を作成し、煙草の煙に対する吸着特性を測定してみた。図8は、このような吸着特性の相違を示すグラフである。図に実線で示すPAH：PAA=150：75なるグラフは、PAHの1層の質量を15

9

0 ng (厚みにして約3 nm)、PAAの1層の質量を75 ng (厚みにして約1.5 nm)に制御して作成した交互吸着膜についての吸着特性を示している。このような交互吸着膜では、正の帯電層の厚みが、負の帯電層の厚みの2倍に設定されていることになる。一方、図に点線で示すPAH:PAA=75:150なるグラフは、PAHの1層の質量を75 ng (厚みにして約1.5 nm)、PAAの1層の質量を150 ng (厚みにして約3 nm)に制御して作成した交互吸着膜についての吸着特性を示している。このような交互吸着膜では、正の帯電層の厚みが、負の帯電層の厚みの1/2倍に設定されていることになる。なお、図に破線で示すグラフは、アラキジン酸とフラーレンとの組み合わせからなるLB膜についての吸着特性を参考のために測定した結果を示すものである。

【0029】この図8に示す結果から、本発明に係る交互吸着膜は、LB膜に比べれば大きな吸着特性を有しているが、PAH/PAAの膜厚比によって、吸着特性に若干の相違が生じるということがわかる。具体的には、正の帯電層であるPAH膜の厚みを、負の帯電層であるPAA膜の厚みよりも大きく設定した方が、煙草の煙に対する吸着特性が高いという結果が得られたことになる。これは、煙草の煙には、負に帯電した粒子の方が多く含まれているためと考えられる。

【0030】図9に示すグラフは、PAH/PAAの膜厚比を5通りに変えた場合の煙粒子に対する吸着特性を示す結果である。カーブ(1)～(5)は、それぞれグラフの右下に記載された膜厚比(実際には1層ごとの質量比)からなる交互吸着膜の吸着特性を示している。たとえば、カーブ(1)は、PAHの1層の質量を200 ng (厚みにして約4 nm)、PAAの1層の質量を50 ng (厚みにして約1 nm)に制御して作成した交互吸着膜についての吸着特性を示している。図10は、この図9に示す結果に基づいて、各膜厚比ごとに、煙粒子Sに対する最大吸着量(図7に示すグラフにおけるピークPに相当する吸着量)をプロットしたグラフである。この結果によると、煙草の煙に対しては、PAH/PAAの膜厚比を2に設定した場合(すなわち、図9のカーブ(3)の場合、別言すれば、PAH膜の厚みをPAA膜の厚みのほぼ2倍に設定した場合)に、最も高い吸着特性が得られることがわかる。煙草の煙を構成する物質だけでなく、その他の吸着対象となる物質ごとにそれぞれ図10に示すようなグラフを実測して求めれば、各物質ごとに、最も高い吸着特性が得られる膜厚比を決定することができる。したがって、フィルタの用途に応じて、それぞれ膜厚比を変えることにより、特定の物質が最も効率的に除去されるような最適のフィルタを作成することが可能になる。

【0031】なお、上述した各グラフに示す結果は、合計積層数を120層とした交互吸着膜(PAH膜とP

(6)

特開2000-334229

19

H膜とを交互に60回ずつ積層してなる交互吸着膜)についてのものであるが、本願発明者は、この積層数を60～360の範囲で変えて、吸着特性にどのような変化が生じるかを検証する実験も行った(PAH:PAA=150:75なる膜厚比の交互吸着膜について)。その結果、一般的には、積層数を増加させればさけるほど、吸着効率が上がる傾向にあるが、積層数が180層を越えるあたりから、吸着効率の差はほとんどみられなくなった。これは、煙粒子Sが交互吸着膜内に侵入する深さに限界があるため、交互吸着膜の全体の厚みがある程度以上になると、もはや吸着効率に差は生じなくなるためと思われる。

【0032】また、上述の実験で用いた各フィルタに対して、90℃の温水で3分間洗浄を行ったところ、交互吸着膜に吸着されていた煙粒子Sはほとんど溶解し、このフィルタの吸着効率は著しく回復した。

#### 【0033】§4. 種々の変形例および応用例

続いて、本発明に係るフィルタの変形例を述べておく。まず、上述した実施形態では、図5に示すようなガラス繊維片30を基材として用いていたが、本発明に係るフィルタを作成する上での基材は、必ずしもこのようなガラス繊維片30に限定されるものではない。従来から一般的に用いられている紙フィルタをそのまま基材として用いることも可能であるし、ガラス以外にも種々の繊維片を基材として用いることが可能である。要するに、従来から一般的なフィルタとして利用されてきた材料であれば、それをそのまま本発明に係るフィルタ用の基材として利用することが可能である。もちろん、繊維片に限らず、スポンジ、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリスチレン、不織布などを基材として利用してもかまわない。

【0034】なお、ガラス繊維片30などを基体として用いる場合、実用上は、図11に示すように、複数枚のガラス繊維片30(既に表面に交互吸着膜が形成済みのもの)を積層して積層体40を形成し、この積層体40をフィルタとして用いる方が、吸着効率を更に高めることができるので好ましい。

【0035】また、上述した実施形態では、正の帯電膜としてPAH、負の帯電膜としてPAAを用いているが、本発明に係るフィルタを實現する上で交互吸着膜を構成する材料は、これらの材料に限定されるものではない。本発明に利用される交互吸着膜は、正の電荷をもった第1の帯電膜と、負の電荷をもった第2の帯電膜とを交互に積層してなり、しかも、フィルタによる除去の対象となる粒子や分子が侵入可能な空洞構造(多孔質構造あるいは繊維質構造)を有していればよい。このような性質をもった交互吸着膜を形成するには、一般的には、正の電解質ポリマー(カチオン)水溶液と、負の電解質ポリマー(アニオン)水溶液と、に基材を交互に浸す作業を行えばよい。正の電解質ポリマーとしては、上述し



(7)

特開2000-334229

11

たPAHの他にも、たとえば、ポリビロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン(+)、ポリパラフェニレンビニレン、ポリエチルイミンなどを用いることができ、負の電解質ポリマーとしては、上述したPAAの他にも、たとえば、ポリパラフェニレン(-)、ポリスチレンスルホン酸、ポリチオフェン-3-アセティックアシド、ポリアミク酸、ポリメタクリル酸などを用いることができる。

【0036】上述の実施形態で用いられているPAAは弱酸、PAHは弱塩基であり、上述のフィルタでは弱酸/弱塩基の組み合わせからなる交互吸着膜が形成されていることになる。これに対して、強酸や強塩基を用いて交互吸着膜を形成すると、クーロン力による物理吸着作用がより強まり、更に高い吸着効率が期待できる。本願発明者は、弱塩基PAHの代わりに、強塩基PBCE (Poly[bis(2-chloroethyl)ether-alt-1,3-bis[3-(dimethylamino)propyl]urea])を用い、PAA(負の電解質ポリマー)とPBCE(正の電解質ポリマー)とから構成される交互吸着膜を作成し、実験を行ったところ、PAAとPAHとの組み合わせからなる交互吸着膜よりも強い吸着特性が得られることを確認した。また、弱酸PAAの代わりに、強酸PSS (Poly styrene sulfonic acid)を用い、PSS(負の電解質ポリマー)とPAH(正の電解質ポリマー)とから構成される交互吸着膜を作成し、実験を行ったところ、やはりPAAとPAHとの組み合わせからなる交互吸着膜よりも強い吸着特性が得られることを確認した。したがって、PSSとPBCEとから構成される交互吸着膜を用いれば、更に強い吸着特性が得られるものと予想される。

【0037】もっとも、一般に「電解質」という言葉は、水溶性の材料に対して用いられるが、本発明に利用可能な交互吸着膜を作成する上では、必ずしも水溶性の材料を用いる必要はない。たとえば、荷電微粒子(たとえば、フェライト微粒子)のような不溶性の材料であっても、有機溶媒に分散した状態で用いれば、本発明の交互吸着膜の材料として利用可能である。また、本発明の交互吸着膜の材料は、必ずしもポリマー(高分子材料)である必要はない。たとえば、ルテニウム錯体モノマー(Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>)を正の帯電膜として用い、PAAを負の帯電膜として用いた交互吸着膜を形成することも可能である。

【0038】本発明に係るフィルタは、特に、煙草の煙などの吸着特性に優れているため、空気清浄機などへの利用に適していると思われるが、もちろん、その他の用途にも広く利用可能である。たとえば、人体用のマスクなどに本発明に係るフィルタを組み込むようにすれば、排気ガスなどを効率的に吸着することができるため、大気汚染の一対策としても活用することができる。上述した高分子材料を用いた交互吸着膜は、人体に対しての安全性が確認されており、マスクなどに利用しても人体に

12

対しては無害である。

【0039】図12は、本発明に係るフィルタを灰皿に利用した例である。灰皿本体51に、支柱52を立てて屋根部53を支持する構造とし、この屋根部53の上面に、本発明に係るフィルタ54(たとえば、図5に示すガラス繊維片30を基材としたフィルタ)を取りつけておく。このような灰皿では、煙草60から立ち上る禁煙の粒子が、屋根部53で集められてフィルタ54によって吸着されてしまうため、禁煙が外部に漏れにくくなる。図13は、フィルタ54の上方に吸気ファン55を取りつけて上方への吸引を行い、浄化効率を更に高めた例である。

【0040】また、本発明に係る交互吸着膜は脱臭剤として利用することも可能である。上述の例では、交互吸着膜を形成させる基材として、図5に示すようなガラス繊維片30を用いることによりフィルタを作成しているが、たとえば、多数の球状体を基材として用い、この球状体の表面に交互吸着膜を形成するようにすれば、顆粒状の脱臭剤を実現することができる。更に、カーテン用の生地や、壁紙などの内装用建材を基材として用い、その表面に本発明に係る交互吸着膜を形成するようにすれば、臭気や脱臭機能をもったカーテン、建材を実現することができる。

【0041】更に、本発明に係る交互吸着膜を用いたフィルタを利用すれば、種々の水処理装置を実現することができる。たとえば、図14には、食塩水から純水を抽出するための水処理装置の一例を示す。この装置は、本発明に係るフィルタと、このフィルタに水を通すための濾過機構とを有している。すなわち、貯水槽310内に収容された食塩水は、管路315、ポンプ320、管路325を介して濾過室330へと送られる。濾過室330内には、本発明に係る交互吸着膜を用いたフィルタ340が備わっており、ポンプ320の圧力により図の右方へと押し出された食塩水は、フィルタ340を迫ることによって濾過され、管路350から純水として取り出される。これは、食塩水中に解離しているNaイオンおよびClイオンがフィルタ340によって、物理吸着されるためである(85で述べるように、化学吸着作用をもった特定の物質でフィルタを構成すれば、物理的吸着とともに化学的吸着も行われる。)

【0042】図15に示す例は、ポンプを用いずに食塩水の自重により圧力をかけられるようにした例である。すなわち、濾過槽410は、本発明に係る交互吸着膜を用いたフィルタ420によって、上部濾過室430と下部濾過室440とに分けられている。フィルタ420として、ある程度密なものを用いれば、上部濾過室430に収容した食塩水は自重によりある程度の時間をかけて徐々にフィルタ420を通過し、下部濾過室440内に純水として滴下する。このような濾過機構を用いれば、モータのような動力を用いることなく濾過が可能にな



(8)

特開2000-334229

13

る。

【0043】上述のような水処理装置を用いれば、たとえば、抵抗値100KΩ・cm程度の食塩水から、抵抗値1MΩ・cm程度の純水を作製することができ、海水から純水（あるいは低塩濃度水）を作製することができ、もちろん、上述の水処理装置は、食塩水の処理を行うだけでなく、汚水や排水の処理を行うことも可能である。本発明に係るフィルタは、表面に交互吸着膜が多層にわたって積層されているため、非常に吸着効率が高い。したがって、小型で高性能な水処理装置を実現することができる。

#### 【0044】§5. 化学吸着作用

これまで述べてきたように、本発明に係るフィルタは、交互吸着膜の物理吸着作用を利用して煙の粒子などを除去する機能を有するものである。すなわち、煙草の煙などを構成するコロイド状の粒子は、正または負に帯電しているものと考えられ、これらの帯電粒子がクーロン力によって、交互吸着膜を構成するいずれかの帯電膜に物理的に吸着されることになる。ところが、帯電膜の材料によっては、物理的な吸着作用だけでなく、化学的な

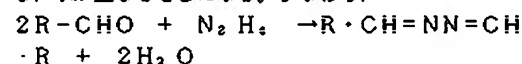
吸着作用が行われることもあることが判明した。

【0045】前述の§3で述べた実施形態では、PAAとPAHとから構成される交互吸着膜を有するフィルタを作成し、煙草の煙についての吸着実験を行った。その結果、煙草の煙や匂いを構成する物質がフィルタに効果的に吸着されたことは既に述べたとおりであり、本願発明者は、当初、この吸着現象は専らクーロン力による物理的な吸着現象であるものと考えていた。ところが、当該実験に用いた交互吸着膜について、赤外線吸収スペクトルによる組成分析を行った結果、吸着の前後でその化学的な組成が変化していることが判明した。具体的には、赤外線吸収スペクトルにおける「C=N」の結合を示す位置（波数1690cm<sup>-1</sup>）のピークが、吸着後に著しく増大する現象が見られた。これは、PAAとPAHとから構成される交互吸着膜を有するフィルタが、煙草の煙や匂いを構成する物質に対して、物理吸着を行う性質を有するとともに、化学吸着を行う性質を有することを示している。

【0046】図16は、煙草の煙の一般的な匂い成分の構成を示すグラフである。これらの成分の多くは、燃焼中の煙草の葉から発生した時点では気体状態であるが、やがて冷えると固体や液体に戻るものと考えられている。これらの中でも、最も多量に含まれている成分はニコチンであり、このニコチンの多くはコロイド状粒子として空气中に漂うことになる。既に述べたように、このようなコロイド状粒子は、本発明に係る交互吸着膜の物理的吸着作用によって吸着される。したがって、煙草の煙に含まれているニコチンの多くは、本発明に係るフィルタの物理的吸着作用によって除去されるものと考えてよい。

14

【0047】図16のグラフによれば、アルデヒドも、煙草の煙に多く含まれている成分である。このアルデヒドは、刺激臭をもった気体であり、気体分子として空气中に漂うことになる。上述した赤外線吸収スペクトルが示す組成変化は、このアルデヒドがPAHからなる帯電膜と化学反応を生じた結果であると考えられる。アルデヒドは図17の左側に示すような組成をもつ物質であり、アルキル基RがHの場合はホルムアルデヒド、アルキル基RがCH<sub>3</sub>の場合はアセトアルデヒドとなる。一方、PAHは図17の右側に示すような組成をもつポリマーである。ここで、アルデヒドに含まれるカルボニル基（-CHO）と、PAHに含まれるアミノ基（-NH<sub>2</sub>）とに着目すると、図18に示すような化学反応を生じ、水が生じることになる。すなわち、



なる反応が生じることになる。この化学反応によって生じる物質には、「C=N」の結合が含まれており、上述した赤外線吸収スペクトルにおける「C=N」の結合を示す位置のピークが著しく増大したのは、このような化合物が多量に生じたためと考えられる。

【0048】結局、アルデヒドとPAHとは化学反応を生じることになるので、本発明に係るフィルタを構成する交互吸着膜の一方の帯電膜をPAHで構成しておけば、PAHからなる層によるアルデヒドの化学吸着も生じることになり、物理吸着作用と化学吸着作用との相乗効果により、煙草の煙や匂いを構成する物質に対する効果的な吸着が可能になる。

【0049】図16に示す成分のうち、カテコール、フェノール、クレゾールは室温で固体の物質であるので、その多くはニコチンと同様にコロイド状粒子として空气中に漂っているものと思われる。このようなコロイド状粒子は、通常、電荷を帯びているので、本発明に係るフィルタの物理吸着作用による吸着が期待できる。一方、酢酸、シアン化水素、アンモニア、塩化水素、ピリジンなどは室温で液体または気体である。したがって、これらの物質に対して何らかの化学反応を生じる材料を交互吸着膜の材料として用いれば、化学吸着作用による吸着が期待できる。前述の実施例で帯電膜として用いたPAAは、アンモニアを吸収する作用がある。すなわち、ポリマーユニット内のCOO<sup>-</sup>（カルボン酸）にNH<sub>3</sub>が化学吸着することになる。したがって、PAHとPAAとによって構成される交互吸着膜は、煙草の煙に含まれる粒子だけでなく、アルデヒドやアンモニアなどの悪臭ガスを化学吸着により捕集する機能を有している。このように相互に化学反応を生じる物質の組み合わせは多数知られているので、吸着対象となる分子やイオンについて化学反応を生じる適当な材料を交互吸着膜の材料として適宜選択すれば、任意の吸着対象物質に対して化学吸着作用をもったフィルタを作成することも可能である。

15

【0050】特に、アルデヒドは、煙草の煙に含まれる主たる匂い成分であるだけでなく、建材にも多く含まれる物質としても注目されている。このため、新建材などを多用した新築住宅などでは、壁などから発生するアルデヒドの匂いのために、住人に対して程度の不快感やアレルギーなどが引き起こされる問題が生じてきている。そこで、カーテン生地や建材を基材として用い、たとえば、PAAおよびPAHからなる交互吸着膜をその表面に形成すれば、アルデヒドを化学吸着する機能をもったカーテンや建材を実現することが可能である。

【0051】もちろん、PAHは、交互吸着膜の形態にしろなくとも、アルデヒドに対して上述したような化学反応を生じる性質があるので、このPAHのみを単体で用いても、アルデヒドに対する脱臭剤を実現することが可能である。しかしながら、単体のPAHは、吸湿性に言んでいるため、フィルタ、カーテン、壁紙などの表面に、単体のまま層状に形成して固定することは困難である。ところが、交互吸着膜の形態にすれば、これらの表面にPAHを層状に形成することが可能になり、カーテンや壁紙として利用した場合であっても、通常の使用にあたっては十分な耐久性を確保することができるようになる。

【0052】

【発明の効果】以上のとおり本発明によれば、交互吸着膜を用いてフィルタを構成するようにしたため、煙や匂いの素になる粒子、分子、イオンに対して十分な除去機能を有し、しかも安価なフィルタを実現することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般的な交互吸着膜の製造原理を示す概念図である。

【図2】図1に示す製造原理に基づいて、基板10表面に電解質ポリマーが吸着する様子を示す概念図である。

【図3】図1に示す製造原理に基づく2回目の浸漬処理におけるより具体的な吸着状態を示す概念図である。

【図4】図3に示す浸漬処理を合計6回行ったときに形成される交互吸着膜の構造を示す概念図である。

【図5】本発明に係るフィルタを作成する基材となるガラス繊維片30の構成を示す拡大平面図である。

【図6】本発明に係るフィルタ上の交互吸着膜20の部分による粒子吸着の様子を示す概念図である。

【図7】本発明に係るフィルタによる種々の粒子に対する吸着特性を示すグラフである。

【図8】本発明に係るフィルタにおいて、各帯電膜の膜厚比の相違による吸着特性の相違を示すグラフである。

【図9】本発明に係るフィルタにおいて、各帯電膜の膜厚比の相違による吸着特性の相違を示す別なグラフである。

【図10】本発明に係るフィルタにおいて、各帯電膜の

(9)

特開2000-334229

16

膜厚比の相違による吸着特性の相違を示す更に別のグラフである。

【図11】本発明に係るフィルタのより実用的な構成例を示す斜視図である。

【図12】本発明に係るフィルタを利用した灰皿の構成例を示す斜視図である。

【図13】図12に示す灰皿に更に吸気ファンを取りつけた例を示す斜視図である。

【図14】本発明に係るフィルタを用いて構成した水処理装置の一例を示す断面図である。

【図15】本発明に係るフィルタを用いて構成した水処理装置の別な一例を示す断面図である。

【図16】煙草の煙の一般的な匂い成分の構造を示すグラフである。

【図17】アルデヒドおよびPAHの組成を示す図である。

【図18】アルデヒドおよびPAHの特定の反応基についての化学反応を説明する図である。

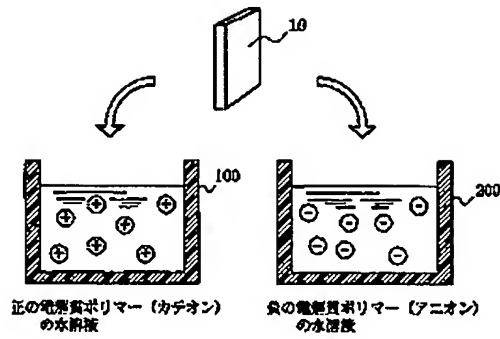
【符号の説明】

- 10…基板
- 20…交互吸着膜
- 30…ガラス繊維片
- 40…積層体
- 51…灰皿本体
- 52…支柱
- 53…屋根部
- 54…フィルタ
- 55…吸気ファン
- 60…煙草
- 100…第1の槽
- 200…第2の槽
- 310…貯水槽
- 315…管路
- 320…ポンプ
- 325…管路
- 330…濾過室
- 340…交互吸着膜を用いたフィルタ
- 350…管路
- 410…濾過槽
- 420…交互吸着膜を用いたフィルタ
- 430…上部濾過室
- 440…下部濾過室
- A1、A3、A5…正の電解質ポリマーからなる薄膜
- B2、B4、B6…負の電解質ポリマーからなる薄膜
- b…負の電解質ポリマー
- d1…ファイバ束の幅
- d2…ファイバ束の間隔
- P…ピーク
- S…煙粒子

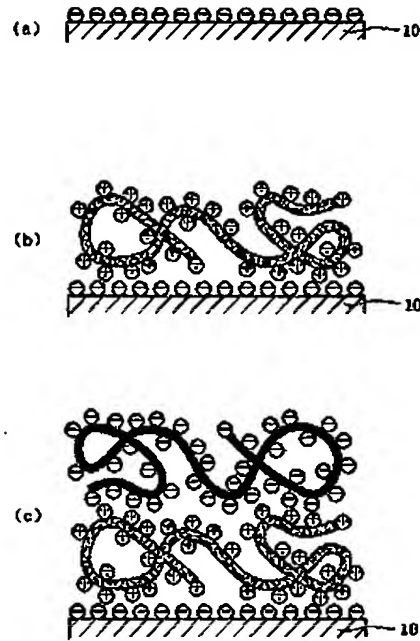
(10)

特開2000-334229

【図1】



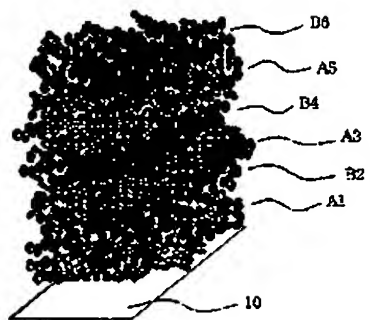
【図2】



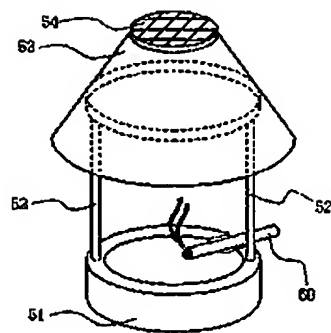
【図3】



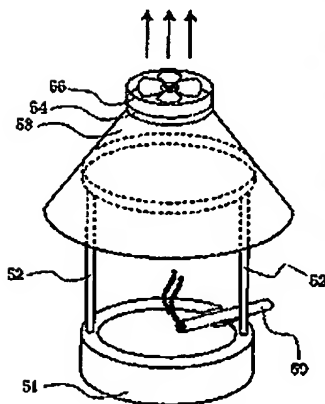
【図4】



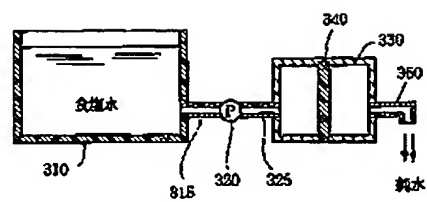
【図12】



【図13】



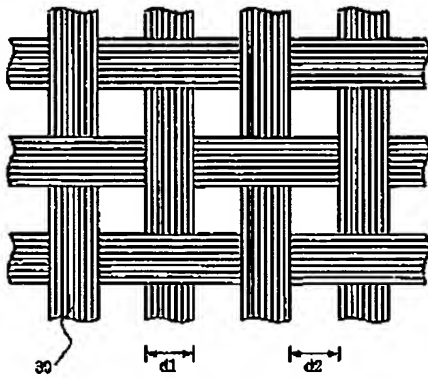
【図14】



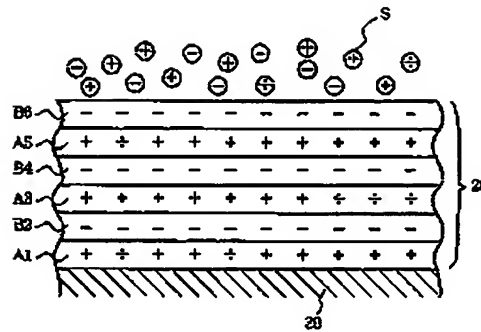
(11)

特開2000-334229

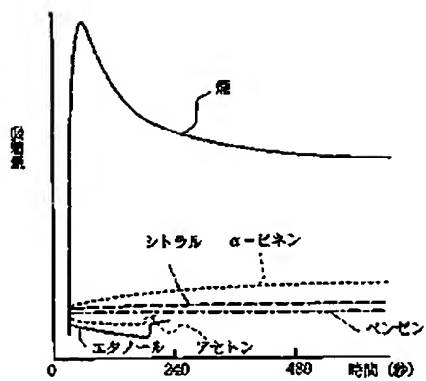
【図5】



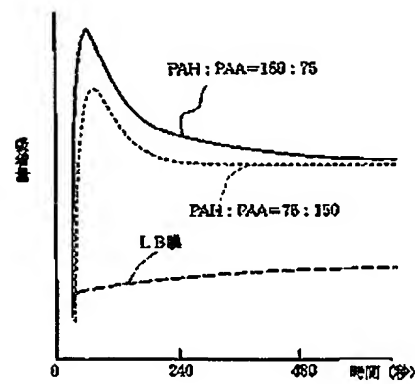
【図6】



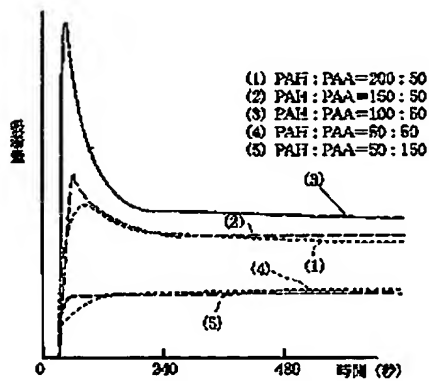
【図7】



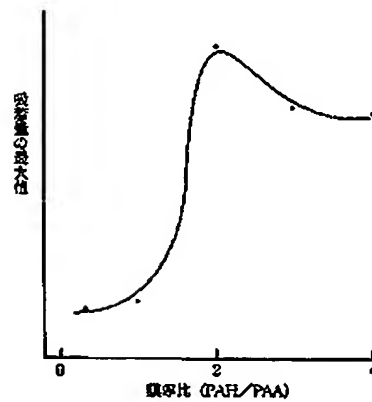
【図8】



【図9】



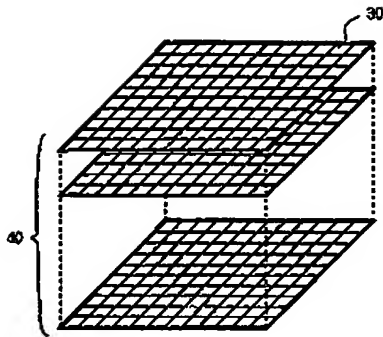
【図10】



(12)

特開2000-334229

【図11】

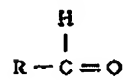


【図15】

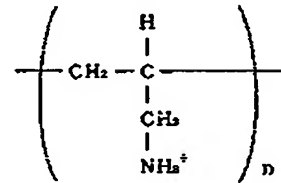


【図17】

アルデヒド

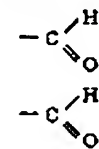


PAH

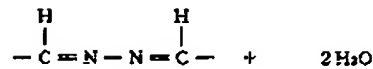
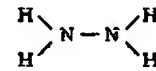


【図18】

カルボニル基

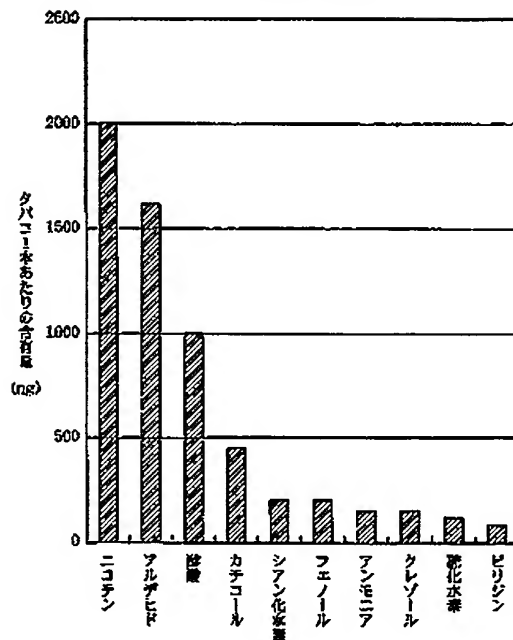


アミノ基



【図16】

タバコの煙の成分



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

フーワード (参考)

B 0 3 C 3/28

B 0 3 C 3/28

C 0 2 F 1/44

C 0 2 F 1/44

A

(13)

特開2000-334229

Fターム(参考) 2E182 AB12 AC01 CC11  
 4D006 GA02 GA44 JA02Z MA07  
 MA09 MA11 MA28 MB04 MB07  
 MC04X MC23X MC24X MC36X  
 MC51X MC53X NA46 NA59  
 NA60 PA01 PB03 PB27 PB28  
 PB70 PC03  
 4D019 AA01 AA03 BA04 BA13 BB02  
 BB10 BC01  
 4D054 AA13 AA20 BA12 BC08 BC14  
 BC16 BC34 EA22 EA27